

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08241712 A**(43) Date of publication of application: **17.09.96**

(51) Int. Cl.

H01M 4/24
H01M 10/28(21) Application number: **07046962**(22) Date of filing: **07.03.95**(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**(72) Inventor: **EBIHARA TAKASHI**
OMURA YUKO
YUASA KOJI**(54) ALKALINE STORAGE BATTERY AND ITS MANUFACTURE****(57) Abstract:**

PURPOSE: To provide an alkaline storage battery having good conservative characteristic by use of a hydrogen storage alloy negative electrode having a relatively small Co quantity contained in the alloy is used.

CONSTITUTION: In an alkaline storage battery consisting of a positive electrode, a negative electrode containing a hydrogen storage alloy as main constituting material, a separator, and an alkaline electrolyte, a hydrogen

storage alloy negative electrode alloy is dipped in an alkaline aqueous solution having cobalt element dissolved therein in the state of powder or electrode plate at the formation of the hydrogen storage alloy negative electrode. Thus, an alkaline storage battery in which the eluted concentration of Mn per apparent surface area of the negative electrode is less than 0.2wt.%/m² when the negative electrode is dipped in 200ml of a caustic potash aqueous solution with a specific gravity of 1.30 and at 80°C four 36 minutes is constituted.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-241712

(43) 公開日 平成8年(1996)9月17日

(51) Int.Cl.⁶H 0 1 M 4/24
10/28

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 M 4/24
10/28

技術表示箇所

J
Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平7-46962

(22) 出願日

平成7年(1995)3月7日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 海老原 孝

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 大村 有功

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 湯浅 浩次

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

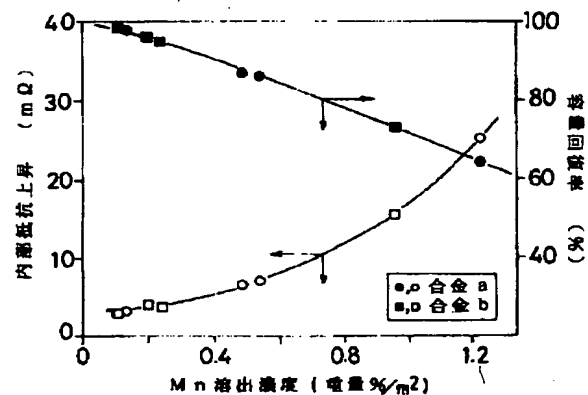
(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

(54) 【発明の名称】 アルカリ蓄電池およびその製造法

(57) 【要約】

【目的】 合金中に含まれるC o量が比較的少ない水素吸蔵合金負極を用いても、保存特性が良好なアルカリ蓄電池を提供することを目的とする。

【構成】 正極と、水素吸蔵合金を主たる構成材料とする負極と、セパレータと、アルカリ電解液とからなるアルカリ蓄電池において、水素吸蔵合金負極の構成に際し、水素吸蔵合金負極合金を粉末の状態、もしくは極板の状態にコバルト元素を溶解させたアルカリ水溶液中に浸漬することにより、前記負極を80℃、比重1.30の苛性カリ水溶液200mlに30分間浸漬した場合において、負極の見かけ表面積当たりのMnの溶出濃度が0.2重量%/m²以下であるアルカリ蓄電池を構成する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属酸化物を主たる構成材料とする正極と、活物質である水素を電気化学的に吸蔵・放出することが可能な水素吸蔵合金を主たる構成材料とする負極と、アルカリ電解液と、セパレータとからなり、前記負極は 80℃、比重 1.30 の苛性カリ水溶液 200ml に 30 分間浸漬した条件において、負極の見かけ表面積当たりの Mn の溶出濃度が 0.2 重量%/m² 以下であることを特徴とするアルカリ蓄電池。

【請求項 2】 金属酸化物を主たる構成材料とする正極と、活物質である水素を電気化学的に吸蔵・放出することが可能な水素吸蔵合金を主たる構成材料とする負極と、アルカリ電解液と、セパレータとからなり、前記負極は 80℃、比重 1.30 の苛性カリ水溶液 200ml に 30 分間浸漬した条件において、負極の見かけ表面積当たりの Mn の溶出濃度が 0.2 重量%/m² 以下であるアルカリ蓄電池の製造法であって、水素吸蔵合金負極の構成に際し、水素吸蔵合金を粉末状態、もしくは負極板として形成した状態でコバルト元素を溶解したアルカリ水溶液中に浸漬する工程を含むことを特徴とするアルカリ蓄電池の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電気化学的に水素の吸蔵放出反応が可能な水素吸蔵合金を負極に用いたアルカリ蓄電池およびその製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 活物質である水素を多量に吸蔵・放出しうる水素吸蔵合金を電極材料とするニッケル・水素蓄電池は、ニッケル・カドミウム蓄電池に比べエネルギー密度が高く、また、同等な信頼性を有することから近年ポータブル機器用電源としての用途が急速に増加している。

【0003】 ニッケル・水素蓄電池の負極電極材料としては MnNi₂ (Mn は希土類元素の混合物) の Ni の部分を Cu、Co、Mn、Fe、Al などの金属により置換したものが提案されてきた。これらの金属の中で Mn は少量で水素吸蔵・放出時の平衡圧を低下させることが可能であり、重要な役割を担っている。しかし、その反面 Mn は他の金属に比べ蒸気圧が高いため、合金溶解中に蒸発することにより合金の表面付近に偏析するため、Mn を含む場合は均一な合金を形成しにくい。このような均質性の良好でない水素吸蔵合金を用いた負極は、アルカリ電解液中で合金化されていない金属が溶出しやすく、合金容量や充放電反応速度が低下しやすい。Mn、Al や希土類元素などのアルカリ中で溶解しやすい金属は酸化物もしくは水酸化物として析出するものもあり、これらの微細な析出物の多くは負極やセパレータに付着する。この付着物が例えば、MnO₂ のように導電性を持たない場合は、電池の内部抵抗の上昇を引き起

こすことにより放電容量を低下させ、逆に導電性を持った物質がセパレータに析出した場合には、正極-負極間の短絡の原因となる。そのため、このような負極を用いたアルカリ蓄電池は保存特性に難点がある。また、この現象は特に高温になると顕著になる。

【0004】 上記の欠点を克服するために合金中に Co が添加されている。電池内において水素吸蔵合金中の Co はコバルト錯イオンの形でアルカリ電解液中に溶解し、充電時には再び金属にまで還元されるため、合金粒子間の導電性ネットワークとして働く。また、合金中の Co 含有量が多い程水素吸蔵合金の腐食が抑制される。したがって、従来から水素吸蔵合金組成中の Ni の一部を Co で置換することにより、合金中の Mn などの可溶性成分の溶出、酸化を抑制し、電池特性の安定化が図られてきた。しかしながら、合金の Ni から Co への置換は水素吸蔵合金の容量密度を低下させるとともに放電特性をも低下させる傾向があり、また、Co は高価であるため置換量はできる限り少ないほうが好ましい。

【0005】 水素吸蔵合金の溶解・析出の問題を Co 置換以外の方法で解決するために、特開昭 61-64069 号では水素吸蔵合金の表面を耐食性を有する Ni 金属で被覆することが提案されている。また、特開昭 63-175339 号では合金を高温のアルカリ水溶液中に浸漬させ、合金表面に酸化膜を形成することにより、耐食性を向上させることが提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、水素吸蔵合金の表面に Ni などの無電解めっきを施す場合、耐食性を向上させるには多量のめっきを施す必要があり、それに伴い水素吸蔵合金以外の物質が占める割合が大きくなるため、ニッケル・水素蓄電池の長所のひとつである、高エネルギー密度を阻害することとなる。また、処理自体が非常に煩雑で手間がかかること、多量の合金を一度に処理するのが困難という問題点がある。

【0007】 次の単なるアルカリ水溶液への浸漬処理は、電解液中で不安定な溶出成分を除去する効果とともに、溶解した Co 成分を再析出させることにより合金の耐食性を向上させているため、Co 含有量の多い合金においては有効であるが、Co 量が比較的少ない合金においては十分な効果をもっていなかった。

【0008】 本発明は上記従来の問題点を解決するもので、合金中に含まれる Co 量が比較的少ない水素吸蔵合金負極を用いても、保存時の内部抵抗が上昇し難く保存特性が良好なアルカリ蓄電池を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 この課題を解決するために本発明のアルカリ蓄電池は、金属酸化物を主たる構成材料とする正極と、活物質である水素を電気化学的に吸蔵・放出することが可能な水素吸蔵合金を主たる構成材

料とする負極と、アルカリ電解液と、セパレータとからなり、前記負極は80℃、比重1.30の苛性カリ水溶液200mlに30分間浸漬した条件において、負極の見かけ表面積当たりのMnの溶出濃度が0.2重量%/m²以下であることを特徴とする。

【0010】また、本発明のアルカリ蓄電池の製造法は、前記アルカリ蓄電池を得るために、水素吸蔵合金負極の構成に際し、水素吸蔵合金を粉末状態、もしくは負極板として形成した状態でコバルト元素を溶解したアルカリ水溶液中に浸漬する工程を含むことを特徴とする。

【0011】

【作用】上記構成によって、Co含有量が比較的少ない水素吸蔵合金を用いても、高温のアルカリ処理水溶液中に浸漬することにより、電解液中で不安定な溶出成分を除去し、さらに処理水溶液中のCoイオンが水素吸蔵合金表面に耐食性に優れるコバルト酸化物として析出することで、Mnなどのアルカリ電解液中での溶出を抑制し、保存時に電池の内部抵抗が上昇し難く、保存特性に優れたアルカリ蓄電池を提供することが可能となる。

【0012】

【実施例】

(実施例1) 本発明の詳細をニッケル・水素蓄電池を例にとり説明する。

【0013】Co含有量の少ない合金としてMmNi_{4.1}Mn_{0.4}Al_{0.3}Co_{0.2}の組成式を有する合金を作成した。

【0014】希土類金属の混合物であるMm(ミッシュメタル)とNi、Mn、Al、Coの各試料を前記の組成比になるように秤量して混合した。この試料をアーク溶解炉に入れて10⁻⁴~10⁻⁵torrまで真空状態にした後、アルゴンガス雰囲気中でアーク放電し、過熱溶解した後冷却して合金を作成した。この合金の均質性を向上するために、1050℃のアルゴンガス雰囲気下において6時間熱処理を行い、次に、この合金を粗粉碎後、ボールミルで粉碎し平均粒径22μmの水素吸蔵合金粉末aを得た。

【0015】この水素吸蔵合金粉末a100gに対し0.5gのCo量になるように、あらかじめ水酸化コバルトを溶解させた、80℃、比重1.30苛性カリ水溶液中で60分間攪拌処理(以下「Coアルカリ処理」と称す)した後、水洗、乾燥した水素吸蔵合金10gを、ポリビニルアルコール5重量%水溶液でペースト状にし、発泡ニッケル多孔体に充填し、乾燥、加圧して、幅35mm、長さ145mm、厚さ0.4mmの水素吸蔵合金負極を得た。

【0016】次に、酸化ニッケル正極として公知の方法で得られた発泡式ニッケル正極を用い、セパレータにはポリプロピレン不織布をスルホン化処理したスルホン化ポリプロピレン不織布を、電解液として水酸化リチウムを40g/l溶解した比重1.30の苛性カリ水溶液を

使用し、前記負極と組合せ、公称容量1500mAhの4/5Aサイズの密閉型ニッケル・水素蓄電池を構成した。この電池を本発明による実施例Aとする。

【0017】比較のため、前記水素吸蔵合金粉末aに実施例AのCoアルカリ処理に代わり、水素吸蔵合金粉末表面に厚さ1μm程度の湿式無電解液Niめっきを施した水素吸蔵合金電極を用いて、実施例Aと同様にして構成した電池を比較例Bとした。同様にCoアルカリ処理に代わり、80℃、比重1.30苛性カリ水溶液中で60分間攪拌処理(以下「アルカリ処理」と称す)した水素吸蔵合金電極を用いた電池を比較例C、処理を行わなかった電池を比較例Dとした。

【0018】次に、Co含有量の多い水素吸蔵合金として、組成式MmNi_{3.5}Mn_{0.4}Al_{0.3}Co_{0.8}の水素吸蔵合金を作成した。所望の組成比になるように混合した試料を、前記水素吸蔵合金粉末aと同じ製法で作成し、水素吸蔵合金粉末bとした。

【0019】この水素吸蔵合金粉末bを用いて実施例Aと同様のCoアルカリ処理を施し構成した電池を本発明による実施例E、比較例Bと同様な無電解Niめっきを施した電池を比較例F、比較例Cと同様なアルカリ処理を施した電池を比較例G、比較例Dと同様に処理を行わない電池を比較例Hとした。

【0020】以上の方法により得られた実施例A、E、比較例B、C、D、F、G、Hの電池を20℃で充電を0.1CmAで正極容量の150%まで、放電を0.2CmAで終止電圧0.8Vまでの充放電を3サイクル行った。なお、この3サイクル目の放電容量を電池容量とした。

【0021】この電池A~Hの保存特性を調べるため、放電状態の電池を65℃の環境下で保存し電池の内部抵抗の変化を比較した。また、保存開始から30日が経過した時点で、20℃の温度下において0.1CmAで150%まで充電し、終止電圧0.8Vまで放電する充放電サイクルを行い、保存前の容量に対する容量回復率を測定した。

【0022】また本発明者らは数々の検討の結果、本実施例のいずれの合金組成においても保存前後の電池の内部抵抗上昇および容量回復率と、水素吸蔵合金負極からのMnの溶出濃度との間には相関性があることを新たに見出した。

【0023】Mn溶出濃度は以下の方法で測定した。まず、構成後の実施例A、E、比較例B、C、D、F、G、Hの電池をそれぞれ分解し、取り出した水素吸蔵合金負極を所定の大きさに切断した。この極板を80℃に保った比重1.30の苛性カリ水溶液200mlに入れ30分間浸漬した。その後、シリンジで溶液を3.0ml取り、シリンジフィルターにてろ過し、ろ液1mlをビーカーに採取した。このとき、ろ液中のイオンの析出を防ぐため、ろ液を受けるサンプル瓶はあらかじめ80

10

20

30

40

50

℃に保温しておいた。このろ液に塩酸を加え酸性にした後、10mlの純水を加えホットプレート上で加熱、放冷後、50mlに定容した。このようにして得られた溶液をICP発光分光法により定量し、水素吸蔵合金負極*

$$\text{Mn 溶出濃度 (重量\%/m}^2\text{)} = \frac{\text{80℃、比重1.30の苛性カリ水溶液200mlに} \\ \text{30分間浸漬した場合のMnの溶出濃度 (重量\%)} \\ \text{水素吸蔵合金負極の見かけ表面積 (m}^2\text{)}}{\text{【数1】}}$$

【0025】保存前後の電池内部抵抗上昇、容量回復率 ※【0026】
およびMn溶出濃度の算出結果を(表1)に示す。 ※【表1】

	合金	処理	内部抵抗上昇 (mΩ)	容量回復率 (%)	Mn 溶出濃度 (重量%/m ²)
実施例A	a	Coアルカリ処理	3.4	98.2	0.13
比較例B	a	無電解Niめっき	7.3	86.9	0.54
比較例C	a	アルカリ処理	6.6	87.6	0.49
比較例D	a	なし	25.1	64.3	1.23
実施例E	b	Coアルカリ処理	3.2	98.5	0.11
比較例F	b	無電解Niめっき	3.8	95.3	0.24
比較例G	b	アルカリ処理	4.1	96.4	0.20
比較例H	b	なし	15.7	73.2	0.96

【0027】この結果より、水素吸蔵合金粉末a、bいずれの水素吸蔵合金においても、本発明によるCoアルカリ処理を施した実施例AおよびEの電池は、他の処理を施した電池や処理を行わなかった電池B～DおよびF～Hに比べ内部抵抗の上昇が少なく、容量回復率も高いことから保存特性が向上していることが分かる。理由はMn溶出濃度の結果からも解るように、本発明による処理により、まず水素吸蔵合金表面近傍のアルカリ電解液中で不安定な溶出成分をあらかじめ溶出し、次に処理液中のCoにより水素吸蔵合金表面が耐酸化性Co化合物層で被覆されることで、電池内でMnなどのアルカリ電解液中での溶出を抑制し、保存特性を悪化させるような析出物の生成を抑制したためと考えられる。

【0028】無電解Niめっきやアルカリ処理も保存特性は向上しているが、Coアルカリ処理がより効果的であった。無電解Niめっきも水素吸蔵合金表面に耐食性を有する被膜が形成されるが、無電解Niめっきは通常、酸性または弱酸性のめっき液への浸漬処理であるため、強アルカリ性である電解液中で不安定な溶出成分を除去する効果がなかったためであると考えられる。一方、アルカリ処理はCo含有量の違いによる差が大きいことから、Co含有量の比較的少ない水素吸蔵合金では電解液中で不安定な溶出成分を除去する効果はあるが、耐食性をもつ被膜の形成が不十分であったと考えられる。

【0029】実施例Aの電池の保存特性は、比較的Co含有量の多い水素吸蔵合金粉末bを用いた実施例Eの電池と同等であった。すなわち本発明による処理を施すこ

*の面積を用いて、負極の見かけ表面積当たりのMnの溶出濃度を(数1)に示す計算式により算出した。

【0024】

【数1】

$$\text{80℃、比重1.30の苛性カリ水溶液200mlに} \\ \text{30分間浸漬した場合のMnの溶出濃度 (重量\%)} \\ \text{水素吸蔵合金負極の見かけ表面積 (m}^2\text{)}$$

とにより、従来保存特性があまり良好でなかったCo含有量の少ない合金において、特に効果的に保存特性を向上させることが可能であることが確認された。

【0030】図1に水素吸蔵合金負極からのMnの溶出濃度と保存時の内部抵抗上昇および容量回復率の関係を示す。本実施例のいずれの合金組成においても、水素吸蔵合金負極からのMnの溶出量と、保存後の電池の内部抵抗および容量回復率との間には相関性があり、水素吸蔵合金負極からのMnの溶出が少ないほど保存時の内部抵抗が上昇し難く、保存後の容量回復性が良好であった。容量回復率が95%以上であれば実使用上問題ないと推定されるため、Mnの溶出濃度は0.2重量%/m²以下が望ましい。

【0031】また、保存後の電池を分解してみたところ、保存特性の良好でなかった電池では、Mnの水酸化物と思われる多量の析出物がセパレータの孔を埋めるように析出しており、セパレータの電解液保液量も低下していた。

【0032】以上のことにより、保存特性には水素吸蔵合金からアルカリ電解液へのMnの溶出が影響を及ぼしていることを確認した。

【0033】このような数々の検討の結果、十分満足させるような保存特性を得るため、すなわち電池の内部抵抗の上昇を抑制し優れた容量回復率を得るためには、水素吸蔵合金負極を80℃、比重1.30の苛性カリ水溶液200mlに30分間浸漬した場合のMnの溶出濃度は0.2重量%/m²以下であることが好ましいことを見出した。

【0034】なお、本実施例において水素吸蔵合金は $MnNi$ 系を用いたが $ZrNi$ 系などの Mn を含む他の合金系でも良く、正極は MnO_2 などでも良い。

【0035】また、本実施例では粉末の状態では処理したものを用いたが、極板の状態でも良い。しかし、短時間の処理で効果を得るためには粉末状態での処理が好ましい。保存特性を向上させるために水素吸蔵合金表面に生成される Co 化合物は、少量薄膜であればどのような方法でも良い。また、 Co と他の金属との複合酸化物でも良いが、種々の金属元素の検討をしたところ、本発明の処理により生成される耐酸化性 Co 化合物層が最も良好な結果を示した。

*

* 【0036】

【発明の効果】以上のように本発明は、水素吸蔵合金を粉末の状態もしくは極板の状態でコバルト元素を含む高温のアルカリ水溶液中で処理することにより、 Co 含有量が比較的少ない水素吸蔵合金を用いても、合金表面に耐食性に優れた Co 化合物層を形成させ、水素吸蔵合金負極からの Mn の溶出を抑制し、保存特性の良好な優れたアルカリ蓄電池を実現させるものである。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】水素吸蔵合金負極からの Mn の溶出量と保存後の電池の内部抵抗および容量回復率の関係を示す図

【図1】

